Original document

# POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION, BOARD WITH PHOTOSENSITIVE FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

Patent number:

JP2001312052

Publication date:

2001-11-09

Inventor:

KATANO AKIRA; MASUDA YASUO; DOI KOSUKE; OBARA

HIDEKATSU

Applicant:

TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

Classification:

- international:

G03F7/004; G03F7/023; H01L21/027

- european:

Application number: JP20000132407 20000501 Priority number(s): JP20000132407 20000501

View INPADOC patent family

Report a data error here

# Abstract of JP2001312052

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition capable of forming a pattern of <=0.8 &mu m width with good perpendicularity and having no dependence on baking when a resist film of >=3.0 &mu m is patterned on a stepped board and to provide a board with a photosensitive film and a resist pattern forming method. SOLUTION: The positive type photoresist composition contains (A) an alkali- soluble novolak resin in which part of the hydrogen atoms of all hydroxyl groups have been substituted by 1,2-naphthoquinonediazidosulfonyl groups and (B) a high boiling point organic solvent whose boiling point is 200-350 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-312052 (P2001-312052A)

(43)公開日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		ž	·-7]-}*(参考)
G03F	7/004	501	G03F	7/004	501	2H025
	7/023	5 1 1		7/023	511	
H01L	21/027		H01L 2	21/30	502R	

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 12 頁)

(21)出願番号	特顧2000-132407(P2000-132407)	(71)出願人	000220239			
			東京応化工業株式会社			
(22)出願日	平成12年5月1日(2000.5.1)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地			
		(72)発明者	片野 彰			
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東			
			京店化工業株式会社内			
		(72)発明者	増田 靖男			
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東			
			京応化工業株式会社内			
		(74)代理人	100057874			
			弁理士 曾我 道照 (外6名)			

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法

# (57) 【要約】

【課題】 3.0  $\mu$  m以上のレジスト被膜を段差基板上に、幅0.8  $\mu$  m以下のパターンを形成する際、垂直性のよく形成でき、ベーク処理に依存性がないポジ型ホトレジスト組成物と感光性膜付基板とレジストパターンの形成方法の提供。

【解決手段】 (A)全水酸基の水素原子の一部が1,2ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と(B)沸点が200~350℃の高沸点有機溶剤とを含むポジ型ホトレジスト組成物。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1,2一ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、および(B)沸点が200~350℃の高沸点有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 (B)成分は、沸点が250~350℃ のものであることを特徴とする請求項1に記載のポジ型 ホトレジスト組成物。

【請求項3】 (B)成分は、下記一般式(I)で表されるフェノール系化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 (B) 成分は、サリチル酸ベンジルであ 20 ることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に 記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】 (A) 成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が、4000~5000であり、分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が、3.0以下であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項6】 (A) 成分は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0~5.0モル%が、1,2ーナフトキ 30 ノンジアジドスルホニル基で置換されていることを特徴とする請求項5に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項7】 (A) 成分は、フェノール系モノマーの含有量が1重量%以下で、かつダイマーの含有量が4重量%以下であるフェノールノボラック樹脂と1,2一ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚3.0μm以上の感光性膜が、基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板。

【請求項9】 前記感光性膜付基板は、基板表面に高さが5.0~20.0μmの段差を有することを特徴とする請求項8に記載の感光性膜付基板。

【請求項10】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚 6.0 $\mu$ m以上の感光性膜が、高さ5.0 $\sim$ 20.0 $\mu$ mの段差を有する基板上に形成されている感光性膜付基板に、i線(365nm)を光源に用いた選択的露光を

行い、幅0.8μm以下のスペースパターンを形成する ことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に段差のある基板上に、厚膜のポジ型ホトレジスト組成物の感光性膜を形成した場合でも、基板段差によるレジスト膜厚の変化によらず、垂直性に優れるスペースパターンを形成でき、とくに巨大磁気抵抗(GMR:GiantMagnetoresistive)ヘッド、磁気抵抗(MR:Magnetoresistive)ヘッド等の磁気ディスク装置用の磁気ヘッドの製造工程に好適なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】これまで、アルカリ可溶性樹脂とキノン ジアジド基含有化合物とからなるホトレジスト組成物 は、i線(365nm)を用いたホトリソグラフィ技術 において、解像性、感度、耐エッチング性に優れること から半導体素子や液晶素子の製造に十分実用に供してき ている。しかし、厚膜のレジスト被膜を段差の大きい基 板上に形成する分野、例えば、GMRヘッドやMRヘッ ド等の磁気ヘッド、とくに記録ヘッド(磁気ヘッド)の 上部磁極を形成する分野などにおいては、3.0μm以 上、とくに  $6.0\sim8.0\mu$  m程度の厚膜のレジスト被 膜を、高さ5.0~20.0μmの段差を有する基板上 に形成し、幅0.8μm以下の高アスペクト比のスペー スパターンを垂直性よく形成することが必要とされてお り、従来のi線用のポジ型ホトレジスト組成物では、レ ジスト被膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りにより基 板凹部でパターンが分離せず、スペースパターンの形成 が困難であった。また、従来のホトレジスト組成物は、 プリベーク処理や露光後加熱 (PEB) 処理の仕方に依 存性があり、これらベーク処理をホットプレートベーク で行うと分離パターンが形成できても、ベーク時間が1 0分を超えるようなオープンベークでは分離パターンが 形成できないといった問題もあった。

【0003】特開平6-208222号公報(先行技術1)には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、ナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸のエステル化物、および下記一般式(II)で表されるフェノール系化合物を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が記載されている。

【0004】 【化2】

(II)

【0005】 (式中、 $R^1$ は炭素原子数 $1\sim12$ のアルキル基または炭素原子数 $7\sim10$ のアラルキル基を表す)

【0006】しかし、当該ポジ型ホトレジスト組成物では、 $3.0\mu$  m以上、とくに $6.0\sim8.0\mu$  m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ $5.0\sim20.0\mu$  mの段差を有する基板上に形成し、幅 $0.8\mu$  m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが困難である。

【0007】また、特開平10-69075号公報(先行技術2)には、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基含有化合物、および特定の混合溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が記載されている。しかし、当該ポジ型ホトレジスト組成物では、3.0 $\mu$ m以上、とくに6.0~8.0 $\mu$ m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ5.0~20.0 $\mu$ mの段差を有する基板上に形成し、幅0.8 $\mu$ m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが困難である。

【0008】また、特開平10-221847号公報(先行技術3)には、水酸基の水素原子1原子当たり 0.03~0.27モルの割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された、Mwが1000~1000のノボラック樹脂、乳酸エステル類、および酢酸エステル類を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が記載されている。しかし、当該ポジ型ホトレジスト組成物では、3.0 $\mu$ m以上、とくに6.0~8.0 $\mu$ m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ5.0~20.0 $\mu$ mの段差を有する基板上に形成し、幅0.8 $\mu$ m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成することが困難であり、また、ベーク処理の仕方に依存性がある。

【0009】また、特開平10-269521号公報 (先行技術4)には、水酸基の水素原子1原子当たり 0.12~0.22モルの割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された、Mwが2000~6000のノボラック樹脂を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が記載されている。しかし、当該ポジ型ホトレジスト組成物では、3.0 $\mu$ m以上、とくに6.0~8.0 $\mu$ m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ5.0~20.0 $\mu$ mの段差を有する基板上に形成し、幅0.

(I)

【0016】また、本発明は、(B)成分は、サリチル酸ベンジルであることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0017】また、本発明は、(A)成分は、ゲルパー 50

8 μ m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直 性よく形成することが困難であり、また、ベーク処理の 仕方に依存性がある。

#### [0010]

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の第一の目的は、バルク効果が小さく、3.0 $\mu$ m以上、とくに6.0 $\sim$ 8.0 $\mu$ m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ5.0 $\sim$ 20.0 $\mu$ mの段差を有する基板上に形成し、幅0.8 $\mu$ m以下の高アスペクト比のスペースパターンを形成する場合においても、垂直性のよいスペースパターンを形成する場合においても、垂直性のよいスペースパターンを形成可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、当該スペースパターンを形成する場合において、ベーク処理の仕方や加熱時間による依存性が少なく、ホットプレートベークでも、オーブンベークでも分離パターンの形成が可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法を提供することにある。

# [0011]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究した結果、本発明のポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法を用いることにより上記第一、第二の目的を解決することを見出した。

【0012】すなわち、本発明は、(A)全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1,2ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、および(B)沸点が200~350℃の高沸点有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0013】また、本発明は、(B)成分は、沸点が2 $50\sim350$ ℃のものであることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0014】また、本発明は、(B)成分は、下記一般式(I)で表されるフェノール系化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

[0015]

【化3】

ミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が、4000~5000であり、分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が、3.0以下であることを特徴

とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するもの である。

【0018】また、本発明は、(A)成分は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0~5.0モル%が、1,2ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されていることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0019】また、本発明は、(A)成分は、フェノール系モノマーの含有量が1重量%以下で、かつダイマーの含有量が4重量%以下であるフェノールノボラック樹 10 脂と1,2ーナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0020】また、本発明は、前記のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚 $3.0\mu$  m以上の感光性膜が、基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板を提供するものである。

【0021】また、本発明は、前記感光性膜付基板は、基板表面に高さが $5.0~20.0~\mu$  mの段差を有することを特徴とする前記の感光性膜付基板を提供するもの 20 である。

【0022】また、本発明は、前記のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した膜厚 $6.0\mu$  m以上の感光性膜が、高さ $5.0\sim20.0\mu$  mの段差を有する基板上に形成されている感光性膜付基板に、i線(365n m)を光源に用いた選択的露光を行い、幅 $0.8\mu$  m以下のスペースパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供するものである。

[0023]

【発明の実施と形態】<u>(A)アルカリ可溶性ノボラック</u> 30 <u>樹脂</u>

本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1,2 ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたものが好ましい。(A)成分は、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応により合成された重縮合生成物と、

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応により合成させ得る(特開平10-97066号公報参照)。

【0024】その場合に用いられるフェノール化合物には、アルキル基が1~3個核置換したフェノール化合物を用いることが好ましく、例えば、oークレゾール、mークレゾール、pークレゾール、3,4ーキシレノール、3,5ーキシレノール、2,3,5ートリメチルフェノールなどを挙げることができる。とくに好適なノボラック樹脂は、mークレゾール;pークレゾールおよび3,4ーキシレノールから選ばれる少なくとも1種;2,3,5ートリメチルフェノールおよび3,5ーキシレノールから選ばれる少なくとも1種を用いて合成したノボラック樹脂であり、これら50

複数のフェノール化合物を用いて合成したノボラック樹脂は、 $3.0\mu$  m以上、とくに $6.0\sim8.0\mu$  m程度の厚膜条件下で、耐熱性に優れる幅 $0.8\mu$  m以下の高アスペクト比のスペースパターンを垂直性よく形成する場合に好適である。中でもとくにm-クレゾール、p-クレゾール、および2,3,5-トリメチルフェノールを用いて合成された(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、感度、解像性、およびスペースパターン断面形状の垂直性に優れて好ましい。

【0025】また、(A)成分は、全フェノール系構成 単位中、m-クレゾール系単位を25~55モル%;p -クレゾール系単位および3、4-キシレノール系単位 から選ばれる少なくとも1種を15~45モル%;2, 3,5ートリメチルフェノール系単位および3,5ーキ シレノール系単位から選ばれる少なくとも1種を15~ 45モル%の範囲で含有することが好ましい。m-クレ ゾール系単位が25モル%未満であると、感度および耐 熱性が劣る傾向があり、55モル%を超えると膜減りが 大きくなる傾向がある。また、pークレゾール系単位お よび3、4ーキシレノール系単位から選ばれる少なくと も1種の構成単位が15モル%未満であると、解像性が 低下する傾向があり、45モル%を超えると感度および 耐熱性が劣り、スカムが発生する傾向がある。また、 2, 3, 5ートリメチルフェノール系単位および3, 5 ーキシレノール系単位から選ばれる少なくとも1種の構 成単位が15モル%未満であると、スペースパターン (レジストパターン) 断面形状の垂直性および耐熱性が 劣る傾向があり、45モル%を超えると感度が著しく低 下する傾向がある。

【0026】前記縮合剤としては、従来からフェノールノボラック樹脂の合成に用いられてきたアルデヒド類、およびケトン類が挙げられ、中でもアルデヒド類、とくにホルムアルデヒドが好適に用いられる。フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応を行った後は、公知の分別操作により、低分子量域のカットを行い、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が400~5000であり、分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]が3.0以下のフェノールノボラック樹脂とする。

【0027】なお、このとき、フェノール系モノマーの含有量が1重量%以下で、かつダイマーの含有量が4重量%以下となるように分別操作を行うことことが好ましい。フェノール系モノマーおよびダイマーの含有量がこの範囲を超えるとスペースパターン断面形状の垂直性が劣り、現像後の基板上に残渣(スカム)を発生させ、また耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。なお、フェノール系モノマーおよびダイマーの含有量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定の結果から確認することができる。つまり、GPCチャートからは、合成したフェノールノボラック樹脂の分子量分

布を確認することができ、フェノール系モノマーおよび ダイマーの溶出時間に該当するピークの強度比を測定す ることにより、それぞれの含有量を算出することができ る。なお、フェノール系モノマーおよびダイマーの溶出 時間は、測定手段により異なるため、カラム、溶離液、 流量、温度、検出器、サンプル濃度、注入量、測定器等 の特定が重要である。なお、本発明においては、下記の 測定手段を用いることにより、フェノール系モノマーの 溶出時間は23~25分付近に、ダイマーの溶出時間は 21~22分付近に、それぞれ帰属できる。

# 【0028】[本発明におけるGPCの測定手段]

- (1) 試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。
- (2) (1) の試料溶液  $10\mu$  l を下記の GPC 測定装置に注入し、 28 分間流して UV 波長  $\lambda=280$  n m付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

(測定装置) ガードカラム (製品名「KF-G」; Shodex 社製) と 3本の分離カラム ( $6\mu$  m粒径のスチレンージビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ  $8\mu$  m (径)  $\times$  300 mm (長さ)、製品名「KF-801」; Shodex 社製) を備え、分離カラム温度は、オーブンを使用して 40% に設定した GPC 混定装置 (製品名「GPC SYSTEM 11」; Shodex 社製) を用い、テトラヒドロフラン (THF) の溶離液の送液速度は、1.0m1/min の条件で行った。

【0029】また、前記フェノールノボラック樹脂とのエステル化反応に使用され得る1,2ーナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1,2ーナフトキノンジアジドー4ースルホン酸クロライド、1,2ーナフトキノンジアジドー5ースルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物のハロゲン化物が挙げられる

【0030】エステル化反応は、全フェノール性水酸基の水素原子の3.0~5.0モル%が、1,2ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されていることが好ましく、3.0モル%未満ではスペースパターン上部が広がり、また未露光部分の膜減り傾向が大きいため好ましくなく、5.0モル%を越えると解像性が低下し、スペースパターン上部が広がることで断面形状の垂直性が悪くなり、また感度の劣化を起こす傾向もあり、好ましくない。

【0031】 (A) 成分は、とくに制限されるものではないが、 $3.0\mu$  m以上、とくに $6.0\sim8.0\mu$  m程度の膜厚条件において、幅 $0.8\mu$  m以下のスペースパターンを垂直性よく形成するためには、ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) が $4000\sim5000$ 、分散度[重量平均分子量 (Mw) /数平均分子量 (Mn)]が3.0以下であること、好ましくはMwが $4100\sim4500$ 、Mw/Mnが $2.2\sim2.8$ であることが好ま

しい。

【0032】Mwが4000未満であるとスペースパターン上部が広がることで断面形状の垂直性が悪くなり、現像時に未露光部の膜減りが起こり、解像性および耐熱性が劣る傾向がある。また、Mwが5000を越えると、同様にスペースパターンの断面形状の垂直性が悪くなり、解像性が劣化し、感度も低下する傾向にある。また、Mw/Mnが3.0を越えるとスペースパターン上部が広がり、解像性が劣化し、スペースパターン上部が広がり、解像性が劣化し、スペースパターン上部が広がり、解像性が劣化し、スペースパターン断面形状の垂直性が悪くなる傾向にある。この傾向は、とくに露光時の光の焦点がプラス側にずれた場合(焦点がレジスト被膜の底部側にずれた場合)に顕著にみられ、結果として焦点深度幅特性は低下する。

8

# 【0033】 (B) 高沸点有機溶剤

本発明における(B)成分は、沸点が200~350℃ の高沸点有機溶剤であり、これを配合することにより、レジスト被膜のバルク効果を小さくすることができ、ポジ型ホトレジスト組成物が、段差のある基板上に厚膜のレジスト被膜を形成し、高アスペクト比のスペースパターンを形成しようとする場合に、基板凹部でパターンの分離がしづらかった問題を解決することができ、また、ベーク処理の条件によらずに、良好なスペースパターンの形成が可能となった。

【0034】(B)成分は、例えば酢酸ベンジル、サリ チル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベン ジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸 ジメチル、yーブチロラクトン、安息香酸エチル、安息 香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エ チレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリ コールモノヘキシルエーテル、1,3-オクチレングリ コール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコール ジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ レングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチ レングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコ ールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリ コール、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、 トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジー 2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチ ルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ プロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノ メチルエーテル、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、 カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N-メ チルピロリドン等を挙げることができる。これらは単独 でも、また2種以上混合して用いてもよい。中でも沸点 が250~350℃のものが好ましく、とくにサリチル 酸ベンジルは好適である。

(B) 高沸点有機溶剤の配合量は、上記(A) アルカリ 可溶性ノボラック樹脂、および所望により配合される下

記(D)増感剤の合計量に対し、 $3\sim15$ 重量%、とくに $6\sim12$ 重量%が好ましく、3重量%未満であると、上記の現象を抑える効果に乏しく、15重量%を超えると、スペースパターン上部が広がるなどにより断面形状の垂直性が悪くなり、また解像性の低下を引き起こす点で好ましくない。

# 【0035】<u>(C)</u>密着性向上剤

本発明では、基板との密着性を上げるために、特開昭6 2-262043号公報、特開平11-223937号 公報などに記載されている密着性向上剤を配合してもよ い。例えば、6-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6 ーエチルー8ーヒドロキシキノリン、5ーメチルー8ー ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、8-ア セチルオキシキノリン、4ーヒドロキシプテリジン、 2, 4-ジヒドロキシプテリジン、4-ヒドロキシプテ リジン-2-スルホン酸、2-エチル-4-ヒドロキシ プテリジン、2-メチルー4-ヒドロキシプテリジン、 1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチルー1, 10-フェナントロリン、3,8-ジメチル-1,10 ーフェナントロリン、3,8ージヒドロキシー1,10 ーフェナントロリン、5ーカルボキシー1.10ーフェ ナントロリン、5,6ージヒドロキシー1,10ーフェ ナントロリン、1,10-フェナントロリン-5-スル ホン酸、4,4'ージメチルー2,2'ービピリジル、 2, 2'ービピリジル、2, 2'ービピリジルー5ーカ ルボン酸、5,5'ージクロロ-2,2'~ビピリジ ル、3,3'ージヒドロキシー2,2'ービピリジル、 3, 3'ージメルカプトー2, 2'ービピリジル等が挙 げられる。

【0036】また、とくに環上に、下記一般式(c-1)および(c-2)で表される結合から少なくとも1つと、下記一般式(c-3)で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

[0037]

【化4】

$$--N = (c-1), \qquad ---N = (c-2)$$

【0038】 (式中、R<sup>15</sup> は、水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基を表す)

[0039]

【化5】

$$---$$
C (c-3)

【0040】(式中、R<sup>16</sup>は、水酸基または水酸基が置換した炭素原子数1~5の直鎖または分枝状のアルキル 50

基を表す)

【0041】前記複素環化合物としては、例えば「有機 化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日 発行、丸善(株))のpp.362-401に記載され ているインドール系化合物、インドリン系化合物、イン ジゴ系化合物等の窒素1原子の5員環骨格を有するも の;ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノ リン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化 合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合 物、フェナントロリン系化合物等の窒素1原子の6員環 骨格を有するもの;ピラゾール系化合物、イミダゾール 系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール 系化合物等の窒素2原子の5員環骨格を有するもの;ジ アジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジア ジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素2原 子の6員環骨格を有するもの;トリアゾール系化合物、 ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素3原子の5員環骨 格を有するもの;トリアジン系化合物等の窒素3原子の 6 員環骨格を有するもの; テトラゾール、ペンテトラゾ ール等の窒素 4 原子の 5 員環骨格を有するもの; 1, 2, 4, 5ーテトラジン等の窒素 4原子の6員環骨格を 有するもの;その他プリン系化合物、プテリジン系化合 物、アロキサジン系化合物、2H-ピロール等が挙げら れる。これらの中でも、下記一般式(c-4)で表され る化合物は、スカムの発生を抑制し、かつ基板に対する 接着性に優れたポジ型ホトレジスト組成物を提供できる 点で好ましく、とくに2-(2-ヒドロキシエチル)ピ

10

[0042]

リジンは好ましい。

【化6】

$$\begin{array}{c}
\left( N \right)_{m} \\
R^{16} \\
\end{array}$$

$$\left( c - 4 \right)$$

【0043】 (式中、mは1~3の整数を表し、R 16 は前記と同様の意味を表す)

【0044】(C)密着性向上剤の添加量は、上記(A)アルカリ可溶性ノボラック樹脂、および所望により配合される下記(D)増感剤の合計量に対して、0.1~1.0重量%、とくに0.2~0.5重量%が好ましく、0.1重量%未満であると、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性の向上効果が十分でなく、1.0重量%を超えると、解像性の低下とスペースパターン上部が広がる傾向が大きく、また現像後の基板上に若干スカムを発生させる傾向があるため、好ましくない。

# 【0045】<u>(D) 增感剤</u>

また、本発明では、所望により(D) 増感剤を配合する ことができる。本発明で用いることのできる増感剤とし

12

ては、とくに制限はなく、ポジ型ホトレジスト組成物に おいて増感剤として通常用いられ得るものの中から任意 に選ぶことができる。例えば下記一般式(d-1)で表 されるフェノール化合物を使用することができる。 【0046】

引えば下記一般式 
$$(d-1)$$
 で表 【化7】  $R^{10}$   $R$ 

(d-1)

【0047】 〔式中、 $R^2 \sim R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 6$  のアルキル基、炭素原子数 $1 \sim 6$  のアルコキシル基、またはシクロアルキル基を表し; $R^{10} \sim R^{12}$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数 $1 \sim 6$  のアルキル基を表し;Q は水素原子、炭素原子数 $1 \sim 6$  のアルキル基、 $R^{10}$  と結合し、炭素原子鎖 $3 \sim 6$  のシクロ環、または下記の化学式(d-2)で表される残基

[0048]

【化8】

$$\mathbb{R}^{13}$$
  $\mathbb{R}^{14}$   $(OH)_c$   $(d-2)$ 

【0049】(式中、 $R^{13}$  および $R^{14}$  はそれぞれ独立に 水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数  $1\sim6$  のアルキル 基、炭素原子数  $1\sim6$  のアルコキシル基、またはシクロ 30 アルキル基を表し;c は  $1\sim3$  の整数を示す)を表し;a、b は  $1\sim3$  の整数を表し;d は  $0\sim3$  の整数を表し;n は  $0\sim3$  の整数を表す〕

【0050】上記一般式(d-1)で表されるフェノー ル化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシー2. 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニ ルメタン、1, 4-ビス[1-(3, 5-ジメチル-4 ーヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、2, 4ービス(3,5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル メチル) -6-メチルフェノール、ピス (4-ヒドロキ 40 シー3, 5ージメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェ ニルメタン、ビス(4ーヒドロキシー2.5ージメチル フェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4 ーヒドロキシー3, 5ージメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロ キシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプ ロピル] -4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒド ロキシフェニル) エチル] ベンゼン、2,6-ビス[1 50

(2, 4 ージヒドロキシフェニル)イソプロピル]ー 4ーメチルフェノール、4,6-ビス[1-(4-ヒド ロキシフェニル)イソプロピル]レゾルシン、4.6-ビス(3,5ージメトキシー4ーヒドロキシフェニルメ チル)ピロガロール、4,6ービス(3,5ージメチル -4-ヒドロキシフェニルメチル)ピロガロール、2, 6-ビス(3-メチル-4.6-ジヒドロキシフェニル メチル) - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ビス(2, 3, 4ートリヒドロキシフェニルメチル) -4-メチル フェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が挙げられる。またその他、6-ヒド ロキシー4a-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-9 -1'-スピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4 a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン、6-ヒドロキシー 5-メチル-4a-(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチ  $\nu$ フェニル) -9-1' -スピロシクロヘキシルー1. 2, 3, 4, 4 a, 9 a - ヘキサヒドロキサンテン等も 用いることができる。これらの(D)増感剤は、単独で も、また二種類以上を混合して用いてもよく、中でも1 -[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4 -[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベ ンゼンとビス(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチ ルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンとの組合 せは、高感度化、スペースパターンの垂直性に優れる点 で好ましい。(D) 増感剤の配合量は、上記(A) 成分 であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂に対して、10~ 25重量%、好ましくは15~20重量%の範囲で添加 されるのが好ましい。

# 【0051】酸発生剤

また、本発明では、所望により酸発生剤を配合することができる。本発明で用いることのできる酸発生剤としては、とくに制限はなく、加熱処理や放射線の照射により分解して酸を発生させるものであれば用いることができる。なお、実際の製造プロセスへの適用を考えた場合、本発明のポジ型ホトレジスト組成物と同じi線(365 nm)の照射により酸を発生させる化合物が好ましい。このような酸発生剤としては、例えば、特開平5-107755号公報に記載されているようなトリアジン系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、オニウム塩

系酸発生剤などが挙げられ、中でも、3 - (メチルスルホニル) オキシー1, 2, 3 - ベンゾトリアジン-4 (3 H) オンが、加熱処理、紫外線照射のいずれにおいても酸発生効果に優れ、酸架橋性材料を効率良く架橋させることができる点で好ましく、さらに本発明のポジ型ホトレジスト組成物の特性に対する影響がほとんどないことから好ましい。酸発生剤の配合量は、その種類にもよるが、組成物(全固形分)に対し、おおよそ0.01~5.0重量%、好ましくは0.1~1.0重量%の範囲で選ぶのが好ましい。

# 【0052】各種添加成分

本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、解像度、露光 余裕度、残膜率の向上を目的として、pートルエンスル ホン酸クロライド (PTSC)、4,4'ービス(ジエ チルアミノ)ベンゾフェノン、1,4ービス[1ー(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1,3ービス[1ー(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01~10重量%程度の範囲内で添加してもよい。

【0053】また本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば4ージメチルアミノー2',4'ージヒドロキシベンゾフェノン、5ーアミノー3ーメチルー1ーフェニルー4ー(4ーヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4ージエチルアミノー4'ーヒドロキシアゾベンゼン、4ージエチルアミノー4'ーエトキシアゾベンゼン、4,4'ージエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、またストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431(商品名、住友3M(株)製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名、トーケムプロダクツ

(株)製)、メガファックR-08(大日本インキ化学工業(株)製)等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。 【0054】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、

(A) 成分~(D) 成分、および必要に応じて添加される各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解して溶液の形で 40 用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2ーヘプタノン等のケトン類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、カるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノブチルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェ 50

ニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体; ジオキサンのような環式エーテル類;および乳酸エチ ル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸 メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチ ル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げ ることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種 以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチル エチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケ トン、2-ヘプタノン等のケトン類;乳酸エチル、酢酸 メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、 ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エト キシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。な お、溶剤は単独で用いても良いが、3.0μm以上、と くに6.0~8.0 μ m程度の厚膜条件で良好な成膜性 を得るため、2種以上の溶剤を組合せて用いてもよい。 【0055】本発明のポジ型ホトレジスト組成物の好適 な使用方法について一例を示すと、まず、Si、Fe-Ni合金(パーマロイ)等の基板上に、(A)アルカリ 可溶性ノボラック樹脂、(B)高沸点有機溶剤、(C) 密着性向上剤、(D)増感剤、および必要に応じて添加 される各種添加成分等を前記したような適当な溶剤に溶 かした溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を 形成させ、次いで365mm付近の波長の光を発光する 光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を 用い、所望のマスクパターンを介して露光する。次にP EB (露光後加熱) 処理を行い、これを現像液、例えば 1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬す るなどして露光部を溶解除去することにより、マスクパ ターンに忠実な画像を得ることができる。

# [0056]

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。なお、本発明のポジ型ホトレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

<u>(1)断面形状評価1:</u>試料をスピンナーを用いて10  $\mu$  m段差のある Fe-Ni 合金基板上に塗布し、これを オーブン中で100℃、30分間乾燥(プリベーク)し て図1A部における膜厚が6.0μmのレジスト膜を得 た。次いで、この膜に、マスク寸法 0.50 μ mのマス ク(0.50μm幅のスペースパターン形成用)を介 し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコ ン社製、NA=0.50)を用いて、図1A部における スペースパターンが、0.70μm幅のスペースパター ンにパターン底部が仕上がるようにバイアスをかけて露 光した後、オーブン中で100℃、30分間のPEB処 理を行った。次いで、現像操作として、23℃の2.3 8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TM AH)水溶液を基板上に適用し、60秒間保持した後、 スピンナーの回転により振り切りを行った。この現像操 作を5回繰り返した後、30秒間水洗し、乾燥して、得

せ、これを取り出して、分子量、分散度が制御された重縮合生成物(b)(Mw=4200、Mw/Mn=2.3)を得た。なお、GPC測定から求められるフェノー

16

ル系モノマー、およびダイマーの含有量は、それぞれ 0.49重量%、2.72重量%であった。

【0060】なお、GPC測定は、以下の装置、条件によって行った。

[Mw、Mw/Mn測定におけるGPCの測定手段]

- (1) 試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。
- (2) (1)の試料溶液  $20\mu$  I を下記の GPC 測定装置に注入し、35 分間流して UV 波長  $\lambda=280$  n m付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

(測定装置) ガードカラム(製品名「KF-G」;Sh odex社製)と3本の分離カラム( $6\mu$  m粒径のスチレンージビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ $8\mu$ m(径)×300mm(長さ)、製品名「KF-805s」;Shodex社製)を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して35℃に設定したGPC測定装置(製品名「GPCSYSTEM11」;<math>Shodex社製)を用い、テトラヒドロフラン(THF)の溶離液の送液速度は、1.0m1/mino条件で行った。

【0061】[フェノール系モノマー、ダイマー量測定におけるGPCの測定手段]

- (1) 試料20mgをTHF10mlに溶解し、試料溶液を調整する。
- (2) (1) の試料溶液  $10\mu$  l を下記のGPC 測定装置に注入し、28 分間流してUV 波長  $\lambda=280$  n m付近で検出される試料の溶出時間を測定した。

(測定装置)ガードカラム(製品名「KF-G」;Shodex社製)と3本の分離カラム( $6\mum$ 粒径のスチレンージビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ $8\mu$ m(径)×300mm(長さ)、製品名「KF-801」;Shodex社製)を備え、分離カラム温度は、オーブンを使用して40%に設定したGPC測定装置(製品名「GPCSYSTEM11」;Shodex社製)を用い、テトラヒドロフラン(THF)の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行った。

【0062】2. 置換反応

前記重縮合生成物(b)50gと、1,2ーナフトキノンジアジドー5ースルホン酸クロライド4g(0.015モル)とを温度計、投拌機、滴下ロートのついた1リットルの三つロフラスコに入れ、これにジオキサン162gを加えて溶解させた後、滴下ロートからトリエチルアミン3.0g(0.030モル)を加え室温で2時間投拌を続けた。その後、濃度35%塩酸水溶液4.7g(0.045モル)を加え、さらに室温で30分投拌を50続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。前記液

られた図 1 A部、 8部、および C部のスペースパターンの断面形状を S E M(走査型電子顕微鏡)写真にて観察し、パターン中部(パターン底部から膜厚方向に高さが  $3.5 \mu$  mのところ)の幅(M)に対するパターン底部の幅(B)の比率(B/M)が、 $0.70 \le (B/M) \le 1.0$ のものを0、 $0.65 \le (B/M) < 0.70$ のものを0、(B/M) < 0.65のものを0、0.70  $\mu$  m幅のスペースパターンにパターン底部が形成できなかったものを $\mu$  × として表した。なお、スペースパターン断面形状を表わす模式図を図  $\mu$  にできる。

【0057】 (2) 断面形状評価2: プリベークおよび PEB処理を、100℃、90秒間のホットプレートベークで行った以外は、上記(1) と同様にして図1A 部、B部、およびC部のスペースパターンの断面形状を SEM(走査型電子顕微鏡) 写真にて観察し、パターン中部の幅(M)に対するパターン底部の幅(B)の比率(B/M)が、0.70 $\leq$ (B/M) $\leq$ 1.0のもの $\otimes$ 0.65 $\leq$ (B/M)<0.70のものを $\otimes$ 0.(B/M)<0.70のものを $\otimes$ 0.70 $\mu$ m幅のスペースパターンにパターン底部が形成できなかったものを××として表した。なお、スペースパターン断面形状を表わす模式図を図3に示した。

【0058】図1は、レジスト塗膜2におけるA部、B部およびC部の断面図であり、図2は、断面形状評価1および2で観察したスペースパターンの観察場所(A部、B部およびC部)を説明するための図である。図3は、スペースパターンの断面形状評価の尺度を示す模式図である。図1および2において、基板1上に下地層4が設けられ、下地層4上の一部には絶縁膜6が積層され、絶縁膜6の中には導体コイル5が設けられ、その上にめっき下地膜[Fe-Ni合金(パーマロイ)]7を介して、レジスト塗膜2が積層されている。また、基板1の中央部にスペースパターン3が形成されている。断面形状評価1および2は、前記A部、B部およびC部について行った。

【0059】(合成例1)

# アルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成

<u>(m-クレゾール/p-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール=35/40/25(モル比)、Mw</u>
=4200、Mw/Mn=2.3、全フェノール性水酸 40
基の水素原子に対する1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基の置換率=3.8モル%)

1. 分別操作による重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)の制御mークレゾール、pークレゾール、2,3,5ートリメチルフェノール(モル比35:40:25)とホルマリンとの脱水縮合反応により合成した重縮合生成物(a)(Mw=2600、Mw/Mn=3.3)125gを2リットルビーカーに入れ、これにメタノール920gを配合し、攪拌機を用いて溶解させた。次いで、純水313gを加えて沈殿物を生成さ

18

体を、純水1リットルが入った2リットルビーカーに投 拌しながら加え、沈殿物を析出させた。前記沈殿物をろ 別し、得られた固形分を酢酸ブチルに溶解させた後、溶 液を濃縮し、さらに乳酸エチルを加え、酢酸ブチルー乳 酸エチルの混合溶液(混合比2:8)を溶媒とした、全

水酸基の水素原子の3.8モル%が1,2ーナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂の溶液を得た。

[0063]

[0065]

(実施例1)

(A)成分:

100重量部

(合成例1の濃度50重量%アルカリ可溶性ノボラック樹脂溶液200g)

(B) 成分:

8.05重量部

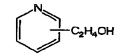
(サリチル酸ベンジル:bp. 300℃)

(C)成分:

0.25重量部

[2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン]

【0064】 【化9】



(D) 成分:

1-[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]- 20 4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン/ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) <math>-2-ヒドロキシフェニルメタン=1/1 (重量比) の混合物

上記の各成分を乳酸エチルー酢酸ブチル混合溶媒(混合比2:8)55重量部に溶解した後、これを孔径0.1~ $0.2\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0066】(実施例2)(B)成分のサリチル酸ベンジルの代わりに、サリチル酸イソアミル(bp. 277.5°C)を用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0067】(実施例3)(B)成分のサリチル酸ベンジルの添加量を7.0重量部に代えた以外は実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0068】(実施例4)(B)成分のサリチル酸ベンジルの添加量を9.2重量部に代えた以外は実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0069】(比較例1)(B)成分のサリチル酸ベン

# 15重量部

ジルを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてポ ジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0070】(比較例2)実施例1で用いた(A)成分の代わりに合成例1で合成した重縮合生成物(b)100重量部、および感光性成分として2,3,4ートリヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2ーナフトキノンジアジドー5ースルホン酸クロライド2.0モルとのエステル化物10重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0071】(比較例3)(B)成分のサリチル酸ベンジルの代わりに安息香酸メチル(bp.198℃)の高沸点有機溶剤を用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0072】以上実施例1~4、および比較例1~3で 調製したポジ型ホトレジスト組成物ついて、上記

(1)、(2)の評価を行い、その結果を表1に示した。

[0073]

【表1】

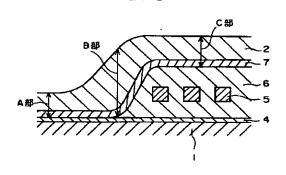
D / 100,73	707	9 9 7 7					
		断面形状			断面形状 2		
		オープンペーク			ホットプレートペーク		
		A部	B部	C部	A部	B部	C部
実施例	1	0	0	0	0	0	0
	2	0	Δ	0	<b>©</b>	0	0
"	3_	0	Δ	0	0	0	0
"	4	0	Δ	0	0	0	0
比较例	1	0	解儉	0	0	0	0
			しない				
"	2	Δ	闻上	Δ	Δ	解蝕	Δ
						しない	
"	3	0	同上	0	0	0	0

# [0074]

【発明の効果】本発明によれば、バルク効果が小さく、3.0  $\mu$  m以上、とくに6.0~8.0  $\mu$  m程度の厚膜のレジスト被膜を、高さ5.0~20.0  $\mu$  mの段差を有する基板上に形成し、幅0.8  $\mu$  m以下の高アスペクト比のスペースパターンを形成する場合においても、垂直性のよいスペースパターンを形成可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法が提供される。また、当該スペースパターンを形成する場合において、ベーク処理の仕方に依存性がなく、ホットプレートベークでも、オーブンベークでも分離パターンの形成が可能なポジ型ホトレジスト組成物、感光性膜付基板およびレジストパターンの形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】A部、B部およびC部におけるレジスト塗膜および基板の断面図である。

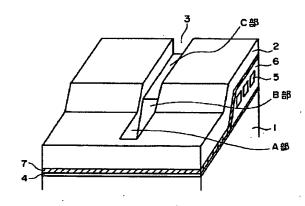
【図2】断面形状評価1および2で観察したスペースパターンの観察場所(A部、B部およびC部)を説明するための図である。

【図3】スペースパターンの断面形状評価の尺度を示す 模式図である。

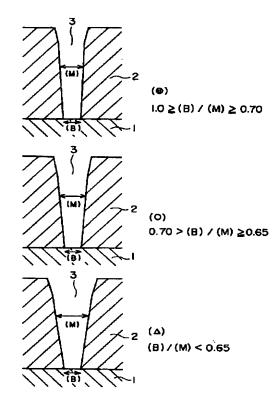
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 レジスト塗膜
- 3 スペースパターン
- 4 下地層
- 5 導体コイル
- 6 絶縁膜
- 7 めっき下地膜 [Fe-Ni合金 (パーマロイ)]

【図2】



# 【図3】



# 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月27日(2001.7.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0064 【補正方法】削除

# 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月27日(2001.7.27)

【手続補正2】

【補正対象曹類名】明細曹 【補正対象項目名】0071 【補正方法】変更

フロントページの続き

(72)発明者 土井 宏介

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

# 【補正内容】

【0071】(比較例3)(B)成分のサリチル酸ベンジルの代わりに安息香酸メチル(bp.198℃)を用いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB20 AC01 AD03 BE02 BJ05 CB29 CC03 DA20

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

□ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ CRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.